

## IAP20 Reg'470 27 DAN 2006

- 1 -

Verfahren zur pyrometallurgischen Erzeugung von Kupfer in einem Konverter

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur pyrometallurgischen Erzeugung von Kupfer in einem Konverter.

Bei der pyrometallurgischen Herstellung von sogenanntem Blisterkupfer werden als Rohstoffe beispielsweise Kupferstein und/oder Sekundärrohstoffe eingesetzt. Ziel ist es, das sogenannte Blisterkupfer in einer Reinheit von mindestens 96 Gew.-%, vorzugsweise über 99 Gew.-% herzustellen. Dabei ist man selbstverständlich bestrebt, Reinheitsgrade zu erreichen, die so dicht wie möglich an 100 Gew.-% liegen.

- 2 -

Ein wesentlicher Teil dieser Kupfererzeugung besteht in der sogenannten "Konvertierung" in einem Konverter. Solche Konverter sind unter der Bezeichnung Peirce Smith und Hoboken bekannt.

Für diese Konverterbehandlung wird eine kupferhaltige Schmelze zunächst in den Konverter eingefüllt (in den Konverter chargiert).

In einer nächsten Behandlungsstufe werden Fremdbestandteile, insbesondere Eisensulfid, so weit wie möglich beseitigt beziehungsweise in eine Schlacke überführt. Dieser Vorgang, der auch als "slagging" bezeichnet wird, hat das Ziel, die Kupferschmelze so weit zu reinigen, dass diese zum ganz überwiegenden Teil nur noch aus Cu<sub>2</sub>S besteht (auch "white metal" genannt).

Zum "slagging" gehört das anschließende Entfernen der Schlacke aus dem Konverter.

Um aus der Cu<sub>2</sub>S-Schmelze nun Blisterkupfer zu machen, sind sekundärmetallurgische Verfahren bekannt, bei denen in die Schmelze ein Gas, insbesondere Sauerstoff, eingeblasen wird (US 4,830,667). Dabei werden der Schwefel und andere Fremdstoffe, beispielsweise Nickel, so weit wie möglich entfernt. Der US 4,830,667 A ist zu entnehmen, dass ein Nickelgehalt von über 1,0 Gew.-% unerwünscht ist.

- 3 -

Zum Abschluss wird die so gebildete Blisterschmelze aus dem Konverter entnommen.

Dieses Verfahren wird vielfach angewendet, hat jedoch einige Nachteile. Zum Beispiel beim "slagging" muss die Schlacke meistens durch die Chargieröffnung des Ofens entfernt werden. Dabei besteht die Gefahr, dass wertvolle Kupferschmelze verloren geht. Das Verfahren dauert relativ lang, wenn der genannte hohe Reinheitsgrad erhalten werden soll.

Die Erfindung zielt darauf ab, das bekannte Verfahren zu optimieren. Dabei soll die Kupfererzeugung entweder in kürzerer Zeit und/oder mit höherem Reinheitsgrad möglich sein.

Die Erfindung geht von folgender Überlegung aus: Während des Befüllens (Chargierens) des Konverters wird in dem Reaktor keine metallurgische Arbeit geleistet. Der Ofen dient lediglich als "Puffer" beziehungsweise "Halteaggregat". Dies gilt auch für den letzten Verfahrensschritt, bei dem die Schmelze aus dem Konverter entleert wird.

Diese Verfahrensstufen werden erfindungsgemäß ebenfalls zur sekundärmetallurgischen Behandlung der Schmelze genutzt. Mit anderen Worten: bereits beim Chargieren des Konverters soll ein Behandlungsgas in die Metallschmelze (Kupferschmelze) eingeleitet werden. Dies hat den Vorteil, dass die sogenannte "slagging"-Stufe praktisch

- 4 -

zeitgleich mit dem Chargieren beginnt und nicht erst mit zeitlicher Verzögerung. Der Konverter kann praktisch von der ersten Sekunde an im Sinne einer Schmelzebehandlung genutzt werden.

Dies gilt bis zu dem Zeitpunkt, zu dem die Schmelze aus dem Konverter entfernt wird.

Eine Spülbehandlung während des "Entschlackens" hat den Vorteil, dass die Entfernung von Fremdbestandteilen und die Bildung der Schlacke beschleunigt werden.

In dieser Verfahrensstufe kann die Spülbehandlung zu einem weiteren Effekt genutzt werden: Durch eine gezielte Bewegung des Metallbades lässt sich die Schlacke gezielt in Richtung Konverter-Öffnung führen, wo sie anschließend abgezogen wird. Damit wird eine präzisere Trennung zwischen Schlacke einerseits und Schmelze andererseits erreicht und der im Stand der Technik beobachtete Verlust an Schmelze vermieden.

Danach betrifft die Erfindung in ihrer allgemeinsten Ausführungsform ein Verfahren zur pyrometallurgischen Erzeugung von Kupfer in einem Konverter, mit folgenden Merkmalen:

- a) Chargieren des Konverters mit kupferhaltiger Schmelze,
- b) Behandlung der Schmelze derart, dass Fremdbestandteile in eine Schlacke überführt werden, bis die Schmelze überwiegend nur noch aus Cu<sub>2</sub>S besteht,

- 5 -

- c) Entfernen der Schlacke aus dem Konverter,
- d) Einblasen von Gas in die Cu₂S-haltige Schmelze zur Erstellung einer weitestgehend reinen Kupferschmelze durch Entfernung von Schwefel,
- e) Entleeren des Konverters in ein nachgeschaltetes Aggregat, wobei
- f) auch während der Verfahrensstufen a), b), c) und e)
  Gas in die jeweilige Schmelze eingeleitet wird.

Das in den Verfahrensstufen a), b), c) und e) verwendete Gas kann ebenso wie das in der Verfahrensstufe d) eingesetzte Gas überwiegend oder vollständig aus Sauerstoff bestehen. Ebenso sind andere Gase, auch Inertgase, möglich.

Am Ende der Verfahrensstufe d) kann der Anteil an Sauerstoff gezielt zurückgenommen und durch einen Anteil an Inertgas ersetzt werden. Dabei kann der Anteil an Sauerstoff anfangs deutlich über 50 % liegen, während der Anteil an Inertgas zum Ende dieser Verfahrensstufe hin über 50 % beträgt. Auf diese Weise kann der Anteil an Kupfer (I)-Oxid minimiert werden. In der Verfahrensstufe e) kann die Inertgasbehandlung fortgesetzt werden.

Der eigentliche Konvertierungsprozess in der Verfahrensstufe d) lässt sich chemisch wie folgt darstellen:

$$2Cu_2S + 3O_2 \Rightarrow 2Cu_2O + 2SO_2$$
  
 $2Cu_2O + Cu_2S \Rightarrow 6Cu + SO_2$ .

Die Entleerung eines Konverters mit 300 Tonnen Blisterkupfer dauert etwa eine Stunde. Erfindungsgemäß soll auch während dieser Entleerungsstufe die Metallschmelze mit

- 6 -

Gas beaufschlagt (behandelt) werden. Damit kann die sekundärmetallurgische Behandlung der Kupferschmelze über den gesamten Konvertierungsprozess ausgeführt werden.

Die Zuführung des Gases (der Gase) kann über eine Vielzahl von Gasspülelementen erfolgen. Solche Gasspülelemente (Gasspülsteine) sind insbesondere aus der Behandlung von Stahlschmelzen, seit Jahrzehnten bekannt. Solche Gasspülelemente können erfindungsgemäß ohne weiteres übernommen werden. Es können dabei sowohl Gasspülelemente mit gerichteter Porosität als auch solche mit ungerichteter Porosität verwendet werden. Die erste Gruppe ist dadurch charakterisiert, dass in den Spülelementen mehr oder weniger geradlinige Schlitze oder Kanäle ausgebildet sind, durch die das Gas hindurchgeführt wird. Gasspülelemente mit ungerichteter Porosität sind wie ein "Schwamm" gestaltet. Das Gas muss sich durch den Körper von Pore zu Pore hindurchbewegen.

Solche Gasspülelemente (oder auch düsenartige Gasspüleinrichtungen) können einzeln oder in Gruppen im Boden und/ oder der Wand des Konverters eingesetzt werden. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass sie einzeln, in vorwählbaren Gruppen oder alle zusammen aktiviert werden können. Dabei können wiederum einzelne Gasspülelemente oder Gruppen von Gasspülelementen mit unterschiedlichem Gasbeziehungsweise unterschiedlichem Gasdruck beschickt werden.

Vorzugsweise ist dazu eine entsprechende Gasregelung vorgesehen. Diese kann so eingestellt werden, um die Metallschmelze in eine solche Bewegung zu setzen, dass

- 7 -

die darauf schwimmende Schlacke eine bestimmte Strömungsrichtung erhält, beispielsweise in Richtung Abstich-Öffnung.

Das Verfahren kann so geführt werden, dass während sämtlicher Behandlungsstufen und ununterbrochen Gas(e) in die Schmelze eingeführt (eingeblasen, eingedüst) wird.

Dabei können sowohl das Gas als auch die Gasmenge beziehungsweise der Gasdruck während der einzelnen Behandlungsstufen verändert werden.

Bei einem Konverter, der beispielsweise 300 Tonnen Kupferblister aufnehmen kann, können beispielsweise 10 Gasspülelemente vorgesehen werden, jedes mit einer Spülrate von beispielsweise 200 Litern je Minute.

Das Verfahren ermöglicht eine deutlich beschleunigte pyrometallurgische Kupferherstellung mit einem Reinheitsgrad, der mindestens dem Reinheitsgrad gemäß Stand der Technik entspricht und deutlich über 99,5 Gew.-% liegen kann.

- 8 -

Verfahren zur pyrometallurgischen Erzeugung von Kupfer in einem Konverter

## Patentansprüche

- 1. Verfahren zur pyrometallurgischen Erzeugung von Kupfer
  - a) Chargieren des Konverters mit kupferhaltiger Schmelze,
  - b) Behandlung der Schmelze derart, dass Fremdbestandteile in eine Schlacke überführt werden, bis die Schmelze überwiegend nur noch aus Cu<sub>2</sub>S besteht,
  - c) Entfernen der Schlacke aus dem Konverter,
  - d) Einblasen von Gas in die  $Cu_2S$ -haltige Schmelze zur Erstellung einer weitestgehend reinen Kupferschmelze durch Entfernung von Schwefel,
  - e) Entleeren des Konverters in ein nachgeschaltetes Aggregat, wobei
  - f) auch während der Verfahrensstufen a), b), c) und e)
    Gas in die jeweilige Schmelze eingeleitet wird.

- 9 -

- Verfahren nach Anspruch 1, bei dem während der Verfahrensstufe a) ein überwiegend aus Sauerstoff bestehendes Gas in die Schmelze eingeführt wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem während der Verfahrensstufe b) ein überwiegend aus Sauerstoff bestehendes Gas in die Schmelze eingeführt wird.
- 4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem während der Verfahrensstufe d) ein überwiegend aus Sauerstoff bestehendes Gas in die Schmelze eingeführt wird.
- 5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem während der Verfahrensstufe e) ein überwiegend aus Sauerstoff bestehendes Gas in die Schmelze eingeführt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, bei dem zumindest in der zweiten Hälfte der Verfahrensstufe e) das zugeführte Gas zumindest teilweise ein Inertgas ist.
- 7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Einleiten von Gas über eine Vielzahl von Gasspülelementen erfolgt, die in vorwählbarer Kombination und/oder mit vorwählbarem Gasdruck und mit gleichen oder unterschiedlichen Gasen beschickbar sind.
- 8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem das Einleiten des Gases so erfolgt, dass die Schlacke bei der Verfahrensstufe c) gezielt in Richtung einer Entnahme-öffnung geleitet wird.

- 10 -

- 9. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem während sämtlicher Verfahrensstufen ununterbrochen Gas in die Schmelze eingeleitet wird.
- 10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem das Gas während der einzelnen Verfahrensstufen in unterschiedlicher Zusammensetzung, Menge und/oder mit unterschiedlichem Gasdruck eingeleitet wird.

## **INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Internat Application No PCT/EP 03/09367

A CLASS	IEICATION OF CUR IFOT MATTER	<del></del>		
IPC 7	IFICATION OF SUBJECT MATTER C22B15/06 C22B15/14 C22B9/0	05		
According	o International Patent Classification (IPC) or to both national classif	ication and IPC		
	SEARCHED			
Minimum d	ocumentation searched (classification system followed by classifica-	ation symbols)		
IPC 7	C22B C21C			
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the fields s	earched	
Electronic o	ala base consulted during the international search (name of data b	ase and, where practical, search terms use	d)	
WPI Da	ta, EPO-Internal, PAJ	,		
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	elevant passages	Relevant to claim No.	
Υ	US 5 215 571 A (MARCUSON SAMUEL 1 June 1993 (1993-06-01) column 1, line 66 -column 2, lin claims 1-10		1-10	
Υ	DE 38 09 477 A (INCO LTD) 6 October 1988 (1988-10-06) page 3, line 28 - line 65; claim	s 1-8	1-10	
Y	DE 42 05 657 A (INCO LTD) 29 October 1992 (1992-10-29) page 2, line 45 - line 61; claim 9,11,14,15; figure 1	s	1-10	
Y	US 4 661 152 A (KIMURA TAKAYOSHI 28 April 1987 (1987-04-28) column 1, line 9 -column 2, line claims 1-3; figure 1	·	1–5	
Furth	er documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are listed	in annex.	
° Special ca	tegories of cited documents :			
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  *E* earlier document but published on or after the International		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  *X* document of particular relevance; the claimed invention		
filing d "L" docume	nt which may throw doubts on priority claim(s) or	cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the do	be considered to	
which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		"Y" document of particular relevance; the c	laimed invention	
"O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		cannot be considered to involve an involve an involve and involve	ventive step when the	
"P" docume	reaus nt published prior to the international filling date but an the priority date claimed	ments, such combination being obvious in the art.  *& document member of the same patent	·	
	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea		
12	2 February 2004	20/02/2004		
Name and m	nailing address of the ISA	Authorized officer		
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,			
Fax: (+31-70) 340-2040, 1x. 31 651 epo ni,		Bombeke, M		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internation Application No
PCT/EP 03/09367

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5215571	Α	01-06-1993	AU AU	666583 B2 4900293 A	15-02-1996 28-04-1994
			CA	2108216 A1	15-04-1994
DE 3809477	 А	06-10-1988	CA	1322659 C	05-10-1993
			ΑU	594913 B2	15-03-1990
		,	ΑU	1382888 A	22-09-1988
			BE	1002035 A3	29-05-1990
			, DE	3809477 A1	06-10-1988
			JP	1579465 C	13-09-1990
			JP	2001897 B	16-01-1990
			JP	63255327 A	21 <b>-10-</b> 1988
			US	4830667 A	16-05-1989
DE 4205657		29-10-1992	CA	2041297 A1	27-10-1992
DE 4205057	,,	<b>27 27</b> 2772	AU	638395 B2	24-06-1993
			AU	1513992 A	29-10-1992
			BE	1006838 A3	03-01-1995
			DE	4205657 A1	29-10-1992
			FΙ	921861 A	27-10-1992
			บร	5180423 A	19-01-1993
US 4661152	Α	28-04-1987	JP	1610456 C	15-07-1991
00 4001102	л	20 0. 1507	JP	2033779 B	30-07-1990
			JP	61127835 A	16-06-1986
			CA	1234292 A1	22-03-1988